

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-227625

(43)Date of publication of application : 02.09.1997

(51)Int.Cl.

C08F 8/20
C08F 12/08
C08K 3/22
C08K 3/26
C08K 3/40
C08L101/00
//(C08L101/00
C08L 25:06
C08L 27:12)

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 08-339327

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 19.12.1996

(72)Inventor : KAGAWA TAKUMI
SAKKA HIDEO

(30)Priority

Priority number : 07333137 Priority date : 21.12.1995 Priority country : JP

(54) BROMINATED POLYSTYRENE FOR FLAME RETARDANT AND FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a brominated polystyrene for a flame retardant which gives a flame-retardant resin compsn. having a greatly improved processibility while retaining mechanical properties unobtainable with a conventional flame retardant by specifying the mol.wt. and to provide a flame retardant resin compsn. contg. the same.

SOLUTION: This brominated polystyrene for a flame retardant has a wt. average mol.wt. of 5,000-15,000 and, when compounded with a synthetic resin, gives a flame-retardant resin compsn. Usually 100 pts.wt. synthetic resin is compounded with 5-50 pts.wt. this brominated polystyrene. A flame-retardant resin compsn. exhibiting flame-retardant properties and nondripping properties is obtd. e.g. by compounding 100 pts.wt. synthetic resin with 5-200 pts.wt. this brominated polystyrene, 5-200 pts.wt. glass fibers, 1-140 pts.wt. antimony trioxide or sodium antimonate, and 0.1-10 pts.wt. emulsion-polymn. Teflon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Bromination polystyrene for flame retarders characterized by weight average molecular weight being 5,000-15,000 in polystyrene conversion.

[Claim 2] The flame-retardant-resin constituent characterized by consisting of the bromination polystyrene for flame retarders according to claim 1 and synthetic resin.

[Claim 3] The flame-retardant-resin constituent according to claim 2 characterized by consisting the bromination polystyrene for flame retarders according to claim 1 of the 5 - 50 weight section to the synthetic-resin 100 weight section.

[Claim 4] The flame-retardant-resin constituent according to claim 2 characterized by consisting the bromination polystyrene for flame retarders according to claim 1 of the 5 - 200 weight section, and consisting [glass fiber] the 1 - 140 weight section and emulsion-polymerization Teflon of the 0.1 - 10 weight section in the 5 - 200 weight section, an antimony trioxide, or sodium antimonate to the synthetic-resin 100 weight section.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The constituent which consists of bromination polystyrene for flame retarders of this invention and it about the constituent with which this invention consists of bromination polystyrene for flame retarders and it is usable also as a combination mold flame retarder for fire-resistant resin used abundantly at various electric products etc. while it raises workability sharply and is a compound useful to flameproofing of synthetic resin, without reducing machine physical properties.

[0002]

[Description of the Prior Art] As flameproofing of conventional synthetic resin, to various resin, various bromine system flame retarders, a phosphoric ester system flame retarder, an inorganic flame retardant, etc. are used, and proper use is made by the application. As a typical flame retarder, they are deca BUROMO diphenyloxide and a tetra-BUOBISU phenol. - A (it omits Following TBA) and TBA-epoxy oligomer, a magnesium hydroxide, an aluminum hydroxide, etc. are raised. Moreover, although bromination polystyrene and its process are indicated by JP,56-127876,A, they have the problem that machine physical properties, workability, etc. fall according to the class of resin to blend.

[0003] Thus, although the proposal of various flame retarders is made and proper use is made for various applications, strengthening of fire-resistant regulation in recent years and the further improvement demand of the engine performance of the blended fire-resistant resin are high, and an invention of ** which complements the fault of elegance conventionally is desired.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the conventional flame retarder, the purpose of this invention maintains the machine physical properties which were not acquired, and offers the constituent which consists of the bromination polystyrene for flame retarders and it which raised workability sharply.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention, as a result of inquiring wholeheartedly based on such a background. That is, this invention relates to the flame-retardant-resin constituent with which weight average molecular weight consists of bromination polystyrene for flame retarders of 5,000-15,000, and it by polystyrene conversion.

[0006] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0007] Although the bromination polystyrene for flame retarders of this invention is not limited especially if polystyrene equivalent weight average molecular weight is 5,000-15,000, it is still more desirable that 5% weight loss in quantity [/ content / for example, / bromine] according [softening temperature] to 150-250 degrees C and thermobalance measurement is the white - light yellow powder in which the thermal resistance of 300 degrees C or more is shown 40 to 70% of the weight.

[0008] In the case of less than 5,000, the heat-resistant deformation temperature of a constituent may fall [the weight average molecular weight of the bromination polystyrene for flame retarders obtained] sharply by polystyrene conversion, and the physical properties demanded may not be satisfied. On the other hand, when exceeding 15,000, it is inferior to the fabrication nature of a constituent, and shock resistance falls.

[0009] Especially manufacture of the bromination polystyrene for flame retarders of this invention is not limited, and is usually carried out by the approach of making dissolve the polystyrene of a raw material in a solvent inactive for a reaction under catalyst existence, for example, trickling a bromination agent into this.

[0010] Although all things can be applied and the class of chain transfer agent usually has thiol systems, such as

halogen systems, such as a carbon tetrachloride, and butyl mercaptan, an alpha-methyl-styrene dimer, etc. that the polystyrene used for this invention should just be weight average molecular weight 5,000-15,000 if obtained by the polymerization reaction under the chain transfer agent existence of a styrene monomer, it is not specified especially. As a polymerization method of polystyrene, a radical polymerization, anionic polymerization, cationic polymerization, etc. are mentioned, and all the polystyrene obtained according to solution polymerization, an emulsion polymerization, a suspension polymerization, etc. can apply as a raw material of this invention as a reaction gestalt, for example.

[0011] as a catalyst applicable to manufacture of the bromination polystyrene for flame retarders of this invention -- an aluminum chloride, the aluminium bromide, a ferric chloride, and bromination -- these catalysts are chosen with the second iron, a titanium tetrachloride, a titanium trichloride, an antimony pentachloride, an antimony trichloride, and the number of nuclear bromination that antimony, tin chloride, trifluoro borane ETERATO, etc. are raised 3 bromination, and is made into the purpose. Moreover, even if it mixes and uses that these catalysts are independent or two sorts or more, it is convenient in any way.

[0012] When it can add in all the amount and reactivity, economical efficiency, etc. are taken into consideration to the styrene unit unit which constitutes the polystyrene possessed for a reaction as an addition of a catalyst, the range of 0.01-mol [/mol] % - 100-mol [/mol] % is desirable. It is the range of 0.1-mol [/mol] % - 30-mol [/mol] % still more preferably.

[0013] or [using properly according to the target quality of the number of nuclear bromination which especially a bromination agent applicable to this invention does not limit, and are a bromine, a bromine chloride, etc., for example, is made into the purpose, the catalyst to be used, and the bromination styrene for flame retarders obtained] -- or it is mixed and used.

[0014] A bromination agent here shows the generic name of the agent which adds a bromine atom to unsaturated bonds, such as a hydrogen atom of a common organic compound or an agent which permutes a substituent by the bromine atom, and an olefin, in addition to this. Moreover, the number of nuclear bromination shows the number of the bromine atom combined on the ring of the styrene unit unit which forms polystyrene.

[0015] As an addition of a bromination agent, it changes with the number of nuclear bromination of the unit unit of the bromination styrene made into the purpose. Usually, although molar quantity is used an equimolecular amount - 5 times to the target number of nuclear bromination, preferably, it is the range of this molar quantity - 1.5 time molar quantity, and the amount of the bromination agent used is decided by the class of catalyst to be used, and the reaction condition.

[0016] As a solvent used for a reaction, if inactive for a bromination agent and a catalyst, all things can be applied, for example, dichloromethane, dibromomethane, chloroform, bromoform, a carbon tetrachloride, etc. will be raised.

[0017] Although it is applicable by all quantitative ratios as amount of the solvent used to the polystyrene 100 weight section possessed for a reaction, it is the range of the 120 weight sections - 8000 weight section preferably from reaction mixture viscosity and economical efficiency.

[0018] Although it changes as reaction temperature with whenever [nuclear bromination / which is made into a bromination agent, a catalyst, and the purpose], when using a bromine, it usually carries out at -30 degrees C - 20 degrees C by 0 degree C - 60 degrees C, the bromine chloride or the bromine, and the bromine chloride concomitant use system.

[0019] Especially if the drop time of a bromination agent is under the condition which this reaction is exothermic reaction and the hydrogen chloride gas which control of reaction temperature is possible and occurs since it is accompanied by generating of hydrogen chloride gas can catch out of a system, it will not be limited. After bromination agent addition, after treatment may be performed immediately and aging may be performed at predetermined temperature for 1 to 8 hours.

[0020] An excessive bromination agent is eliminated by adding reducing agents, such as a hydrazine and a sodium hydrogensulfite, etc. after reaction termination, and, subsequently to poor solvents, such as rinsing and a methanol, the bromination polystyrene of the specified substance is obtained as white - light yellow powder by carrying out addition crystallization and carrying out filtration, desiccation, etc. further, for example.

[0021] The constituent which consists of bromination polystyrene for flame retarders of this invention may add additives, such as an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, an antioxidant, an antistatic agent, and an inorganic bulking agent, to the bromination polystyrene for flame retarders further if needed that what is necessary is just to add synthetic resin, for example, thermosetting resin, thermoplastics, a fire-resistant assistant, etc.

[0022] As synthetic resin which can be blended with the bromination polystyrene for flame retarders of this invention For example, phenol resin, a urea resin, melamine resin, unsaturated polyester, Thermosetting resin, such as alkyd resin and an epoxy resin, low density polyethylene, A high-density-polyethylene and ethylene-vinyl acetate copolymer,

polystyrene, High impact polystyrene, form polystyrene, an acrylonitrile styrene copolymer, Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (it omits Following ABS), Thermoplastics, such as polypropylene, petroleum resin, polymethylmethacrylate, a polyamide, a polycarbonate, polyacetal, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and polyphenylene ether, etc. is mentioned. As synthetic resin which pulls out more the description of the bromination polystyrene for flame retarders of this invention Polystyrene, high impact polystyrene, form polystyrene, an acrylonitrile styrene copolymer, An acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer, polypropylene, Petroleum resin, polymethylmethacrylate, a polyamide, a polycarbonate, Polyacetal, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, Polyphenylene ether etc. is mentioned and the polymer alloy further represented by polycarbonate-ABS which mixed two or more kinds of thermoplastics, polyphenylene ether-polystyrene, etc. is mentioned.

[0023] Although it changes with fire-resistant engine performance made into the class of resin to blend, and the purpose as loadings to the synthetic resin of the bromination polystyrene for flame retarders of this invention, 5 weight sections -50 weight section addition is usually carried out to the resin 100 weight section.

[0024] In blending the bromination polystyrene for flame retarders of this invention with synthetic resin, fire-resistant assistants, such as an antimony trioxide and sodium antimonate, etc. may be added, and it is [as opposed to / usually / the bromination polystyrene 100 weight section for flame retarders] **** for 10 weight sections - 80 weight sections. Moreover, the light stabilizer of the ultraviolet ray absorbent of a benzotriazol system, 2, 2 and 6, and 6-tetramethylpiperidine derivative, the antioxidant of a hindered phenol system, etc. may be added if needed 0.05 % of the weight to 5% of the weight, respectively. In addition, inorganic bulking agents, such as an antistatic agent, talc, and glass fiber, may be added if needed.

[0025] furthermore -- although it changes with classes of synthetic resin in order to obtain the flame-retardant-resin constituent which has fire retardancy and non drip nature (property in which a drop is not generated at the time of combustion) -- usually -- the synthetic-resin 100 weight section -- receiving -- the bromination polystyrene for flame retarders -- the 5 - 200 weight section and glass fiber -- as the 5 - 200 weight section and a drip inhibitor -- emulsion-polymerization Teflon -- as 0.1 - 10 weight section and a fire-resistant assistant -- an antimony trioxide -- or what is necessary is just to carry out sodium antimonate 1-140 weight section combination That what is necessary is just to use a class and an amount properly by the physical properties of the constituent made into the purpose, and the drip control degree, if the bromination polystyrene for flame retarders is used, workability of the class of glass fiber and emulsion-polymerization Teflon will improve.

[0026] That what is necessary is just to carry out postcure, when [which is blended with thermoplastics] blending with thermosetting resin and a resin raw material is beforehand distributed as the combination approach to the synthetic resin of the bromination polystyrene for flame retarders of this invention, a required combination agent may be mixed using a conical blender and tumbler mixer etc., and you may PERENTO-ize using a twin screw extruder etc., and may pelletize after melting mixing using a twin screw extruder etc. with a Banbury mixer, a pressurized kneader, etc. especially the processing approach of the bromination polystyrene constituent for these profit **** flame retarders is not limited, extrusion molding, injection molding, etc. can be performed, for example, the target mold goods can be obtained.

[0027]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited only to these examples.

[0028] Example 1 of manufacture 5 which the number of nuclear bromination equipped with the example agitator of manufacture and the dropping funnel with a cooling jacket of the bromination polystyrene for flame retarders of 3 Weight average molecular weight taught polystyrene 100g [of 1.05×10^4], 21.9g [of antimony trichlorides], and dichloromethane 1000g to 3 opening round bottom flask of l by polystyrene conversion, and it cooled at 0 degree C on the ice bath.

[0029] Subsequently, after it taught the dichloromethane solution containing 355g of bromine chlorides prepared from 246g [of bromines], 109g [of chlorine], and dichloromethane 900g to the cooling jacket and 0 degree C cooled at 5 degrees C, aging was performed for this to dropping and a pan at this temperature over 6 hours for 3 hours.

[0030] 150g of hydrazine water solutions was added 5% to the obtained reaction mixture, liquids were washed and separated 3 times with 500ml water after eliminating a bromine chloride, and bromination polystyrene 255g for flame retarders which is made to carry out crystallization, and is made into the purpose by subsequently adding to agitated isopropanol 5l. when filtration and 1mmHg dry for bottom 120-degree-Cof reduced pressure x 4 hours was obtained.

[0031] The result of the elemental analysis of the obtained bromination polystyrene for flame retarders, softening temperature, a gel permeation chromatograph (GPC), and thermobalance measurement is shown below.

[0032]

Elemental-analysis result : C H Br Cl Measured value (% of the weight) 31.4 1.8 67.5 0.6 softening temperature (degree C) : A 200 - 203 gel-permeation chromatograph : Weight-average-molecular-weight (Mw) = 1.12×10^4 , (number-average-molecular-weight Mn) = 6.18×10^3 , weight-average-molecular-weight (Mw) / (number-average-molecular-weight Mn) = 1.81 thermobalance (programming rate: 10-degree-C / min): 5% loss in quantity (337 degrees C), 10% loss in quantity (353 degrees C), (GPC) 50% loss in quantity (390 degrees C), 90% loss in quantity (502 degrees C)

Example 2 of manufacture 5 which the number of nuclear bromination equipped with the example agitator of manufacture and the dropping funnel with a cooling jacket of the bromination polystyrene for flame retarders of 3 . Weight average molecular weight taught polystyrene 100g [of 2.94×10^4], 21.9g [of antimony trichlorides], and dichloromethane 1200g to 3 opening round bottom flask of l by polystyrene conversion, and it cooled at 0 degree C on the ice bath.

[0033] Subsequently, after it taught the dichloromethane solution containing 375g of bromine chlorides prepared from 246g [of bromines], 115g [of chlorine], and dichloromethane 900g to the cooling jacket and 0 degree C cooled at 5 degrees C, aging was performed for this to dropping and a pan at this temperature over 6 hours for 3 hours.

[0034] 158g of hydrazine water solutions was added 5% to the obtained reaction mixture, liquids were washed and separated 3 times with 500ml water after eliminating a bromine chloride, and bromination polystyrene 257g for flame retarders which is made to carry out crystallization, and is made into the purpose by subsequently adding to agitated isopropanol 5l. when filtration and 1mmHg dry for bottom 120-degree-C of reduced pressure x 4 hours was obtained.

[0035] The result of the elemental analysis of the obtained bromination polystyrene for flame retarders, softening temperature, a gel permeation chromatograph (GPC), and thermobalance measurement is shown below.

[0036]

Elemental-analysis result : C H Br Cl Measured value (% of the weight) 30.0 1.8 67.6 0.8 softening temperature (degree C) : A 220 - 225 gel-permeation chromatograph : Weight-average-molecular-weight (Mw) = 3.02×10^4 , (number-average-molecular-weight Mn) = 1.45×10^4 , weight-average-molecular-weight (Mw) / (number-average-molecular-weight Mn) = 2.08 thermobalance (programming rate: 10-degree-C / min): 5% loss in quantity (339 degrees C), 10% loss in quantity (350 degrees C), (GPC) 50% loss in quantity (387 degrees C), 90% loss in quantity (505 degrees C)

The obtained bromination polystyrene for flame retarders performed an inflammable trial, workability (fluidity), shock resistance, the tension test, the bending test, etc. by the approach shown below.

[0037] Creating the piece of a sample blank test obtained from the <evaluation approach of inflammable trial> injection molding, the oxygen index measured UL combustion test based on the UV94V perpendicular flammability test method based on JIS-K -7201, respectively.

[0038] Based on JIS-K -6760, the melt flow rate (275 degree-Cx325g) was measured using the pellet <evaluation approach of workability (fluidity)> Obtained.

[0039] The piece of a sample blank test obtained by <shock-proof> injection molding was created, and Izod impact value was measured based on ASTM-D -256.

[0040] From the sample obtained by <tension test> injection molding, it pierced by the No. 3 dumbbell, considered as the test piece, and measured by part for speed-of-testing/of 200mm.

[0041] The piece of a sample blank test obtained by <bending test> injection molding was created, and it measured based on JIS-K -7203.

[0042] the bromination polystyrene for flame retarders obtained in the example 1 of manufacture as shown in example 1 table 1 -- the 6 and 6-nylon (Toray Industries Amilan CM 3001) 100 weight section -- receiving -- 30 weight sections -- antimony-trioxide 10 weight section combination was carried out, it kneaded at 270-280 degrees C using the biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:25), and the pellet was made. Injection molding was carried out using this pellet with the melting temperature of 280-285 degrees C, and the die temperature of 80 degrees C. From these samples, the test piece for workability (fluidity), shock resistance, a tension test, a bending test, and an inflammable trial was created and evaluated [measured and]. The result was shown in Table 1.

[0043] It was what can satisfy workability (fluidity), shock resistance, a tension test, a bending test, and an inflammable trial.

[0044] moreover, 6 and 6-nylon (Toray Industries Amilan CM 3001) -- various independent evaluation results were also shown in Table 1.

[0045]

[Table 1]

< 配合組成 (重量部) >	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	参考
6, 6-ナイロン	100	100	100	100	100	100	100
製造例 1 の臭素化 ^{*)} ポリスチレン	30	15	—	—	—	—	—
製造例 2 の臭素化 ^{*)} ポリスチレン	—	—	—	30	—	15	—
市販の臭素化 ^{*)} ポリスチレン	—	—	30	—	15	—	—
三酸化アンチモン	10	5	10	10	5	5	—
加工性 (流動性) MFR ¹⁾	13.9	10.1	8.75	9.42	9.51	9.57	8.90
耐衝撃性 ²⁾ (kgf/cm ²)	2.93	2.99	2.93	2.93	3.18	3.07	4.72
引張試験							
降伏強さ (kgf/cm ²)	—	888	739	—	773	831	846
破壊強さ (kgf/cm ²)	842	660	730	786	759	782	654
伸び率 (%)	7.0	22.0	4.4	5.2	6.8	10.6	51.2
曲げ試験							
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	34100	32600	33000	33500	32200	32600	29600
曲げ強さ (kgf/cm ²)	1270	1250	1150	1180	1170	1200	1190
燃焼性試験							
酸素指数 ³⁾	37.3		38.2	37.3	25.0	25.0	18.5
UL-94V 燃焼性 ⁴⁾							
1/16 インチ	V0		V0	V0	V0	V0	HB
1/32 インチ	V0		V0	V0	V2	V2	HB

1) メルトフローレート (MFR) 条件: 275℃, 0.325 kg

2) アイゾット衝撃値

3) 酸素指数 : スガ試験機製 ON-1 型

4) UL 94 V 燃焼性試験: スガ試験機製 UL-94 V 型

[0046] the bromination polystyrene (weight average molecular weight is 1.12x10⁴ by polystyrene conversion) 15 weight section for flame retarders obtained in the example 1 of manufacture as shown in example 2 table 1 -- antimony-trioxide 5 weight section combination was carried out, and also it carried out like the example 1, and the test piece for workability (fluidity), shock resistance, a tension test, and bending tests was created and evaluated [measured and].

[0047] The result was shown in Table 1.

[0048] It was what can satisfy workability (fluidity), shock resistance, a tension test, and a bending test.

[0049] as being shown in example of comparison 1 table 1 -- the bromination polystyrene of marketing of weight average molecular weight of 200,000 by polystyrene conversion -- the 6 and 6-nylon (Toray Industries Amilan CM 3001) 100 weight section -- receiving -- 30 weight sections -- antimony-trioxide 10 weight section combination was carried out, and also it carried out like the example 1, and the test piece for workability (fluidity), shock resistance, a tension test, a bending test, and an inflammable trial was created and evaluated [measured and]. The result was shown in Table 1.

[0050] Workability (fluidity) was inferior although shock resistance, the tension test, the bending test, and the inflammable trial were satisfied so so.

[0051] the bromination polystyrene for flame retarders (weight average molecular weight is 3.02x10⁴ by polystyrene conversion) obtained in the example 2 of manufacture as shown in example of comparison 2 table 1 -- the 6 and 6-nylon (Toray Industries Amilan CM 3001) 100 weight section -- receiving -- 30 weight sections -- antimony-trioxide 10 weight section combination was carried out, and also it carried out like the example 1, and the test piece for workability (fluidity), shock resistance, a tension test, a bending test, and an inflammable trial was created and evaluated [measured and].

[0052] The result was shown in Table 1.

[0053] Workability (fluidity) was inferior although shock resistance, the tension test, the bending test, and the inflammable trial were satisfied so so.

[0054] as being shown in example of comparison 3 table 1 -- the bromination polystyrene 15 weight section of marketing of weight average molecular weight of 200,000 by polystyrene conversion -- antimony-trioxide 5 weight section combination was carried out, and also it carried out like the example 1, and the test piece for workability (fluidity), shock resistance, a tension test, and bending tests was created and evaluated [measured and]. The result was shown in Table 1.

[0055] Workability (fluidity) was inferior although shock resistance, the tension test, and the bending test were satisfied so so.

[0056] the bromination polystyrene (weight average molecular weight is 3.02x10⁴ by polystyrene conversion) 15 weight section for flame retarders obtained in the example 2 of manufacture as shown in example of comparison 4 table 1 -- antimony-trioxide 5 weight section combination was carried out, and also it carried out like the example 1, and the test piece for workability (fluidity), shock resistance, a tension test, and bending tests was created and

evaluated [measured and].

[0057] The result was shown in Table 1.

[0058] Workability (fluidity) was inferior although shock resistance, the tension test, and the bending test were satisfied.

[0059] The bromination for flame retarders obtained by the same process as the example 1 of manufacture as shown in an example 3 and the example 5 of a comparison, and six table 2 (weight average molecular weight is 1.12×10^4 by police CHINREN conversion), The 6 and 6-nylon (Toray Industries Amilan CM 3301) 100 weight section is received in the dibromo styrene polymer of marketing of the bromination polystyrene and molecular weight of marketing of molecular weight 200,000 of 50,000., respectively The 32.3 weight sections, The antimony-trioxide 16.1 weight section, the glass fiber (GURASURON chopped strand 03MA made from Asahi glass fiber 419) 64.5 weight section, emulsion-polymerization Teflon (Asahi-ICI Fluoropolymers FLUONCD4) 2.2 weight section combination -- carrying out -- a biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:25) -- using -- 270-280 degrees C -- kneading -- a pellet -- it each produced. Injection molding was performed using these pellets with the melting temperature of 280-285 degrees C, and the die temperature of 80 degrees C. From these samples, workability (fluidity), shock resistance, the tension test, the bending test, and the inflammable test piece were produced, and it measured and evaluated, respectively. The result was shown in Table 2.

[0060] Inflammable ability and workability (fluidity) surpassed the bromination polystyrene for flame retarders of this invention as compared with other commercial agents.

[0061] Moreover, it is glass fiber (GURASURON chopped strand 03MA made from the Asahi glass fiber 419) to the 6 and 6-nylon (Toray Industries Amilan CM 3001) 100 weight section. The various evaluation results of the strengthening article which carried out 42.9 weight sections combination were also shown in Table 2.

[0062]

[Table 2]

< 配合組成 (重量部) >	実施例 3	比較例 5	比較例 6	参考
6, 6-ナイロン	100	100	100	100
グラスファイバー	64.5	64.5	64.5	42.9
製造例 1 の臭素化ポリスチレン	32.3	—	—	—
市販の臭素化ポリスチレン	—	32.3	—	—
市販のジブロモスチレンポリマー	—	—	32.3	—
三酸化アンチモン	16.1	16.1	16.1	—
乳化重合テフロン	2.2	2.2	2.2	—
加工性 (流動性) MFR ¹⁾	31	12	23	10
耐衝撃性 ²⁾ (kgf/cm ²)	7.5	7.2	6.8	12.4
引張試験				
降伏強さ (kgf/cm ²)	—	—	—	—
破壊強さ (kgf/cm ²)	1350	1370	1270	1473
伸び率 (%)	6.0	4.0	4.5	7.2
曲げ試験				
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	98400	97200	98300	104300
曲げ強さ (kgf/cm ²)	2080	2080	1970	2100
燃焼性試験				
酸素指数 ³⁾	32.9	32.0	31.6	
UL-94V 燃焼性 ⁴⁾				
1/16 インチ	V0	V1	V1	
1/32 インチ	V0	V1	V1	

1) メルトフローレート (MFR) 条件: 275℃, 2.16 kg

2) アイゾット衝撃値

3) 酸素指数 : スガ試験機製 ON-1 型

4) UL 94 V 燃焼性試験: スガ試験機製 UL-94 V 型

[0063] The bromination for flame retarders obtained by the same process as the example 1 of manufacture as shown in an example 4 and the example 7 of a comparison, and eight table 3 (weight average molecular weight is 1.12×10^4 by police CHINREN conversion), It is polybutylene terephthalate (it omits Following PBT) about the bromination polystyrene of marketing of molecular weight 200,000, and the tetrabromobisphenol A phenoxy resin of marketing of molecular weight of 20,000. the Mitsubishi Chemical nova DOURU 5010 100 weight section -- receiving -- respectively -- 20 weight sections and antimony-trioxide 4 weight section combination -- carrying out -- a biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:25) -- using -- 240-250 degrees C -- kneading -- a pellet -- it each produced. Injection molding was performed using these pellets with the melting temperature of 265-275 degrees C, and the die temperature of 80 degrees C. From these samples, workability (fluidity), shock resistance, the tension test, the bending test, and the inflammable test piece were produced, and it measured and evaluated, respectively. The result was shown in Table 3.

[0064] Inflammable ability and workability (fluidity) surpassed the bromination polystyrene for flame retarders of this invention as compared with other commercial agents.

[0065] Moreover, the various evaluation results of PBT (Mitsubishi Chemical nova DOURU 5010) were also shown in Table 3.

[0066]

[Table 3]

<配合組成(重量部)>	実施例 4	比較例 7	比較例 8	参考
PBT	100	100	100	100
製造例 1 の臭素化ポリスチレン	20	—	—	—
市販の臭素化ポリスチレン	—	20	—	—
市販のテトラブロモビスフェノール A フェノキシ樹脂	—	—	20	—
三酸化アンチモン	4	4	4	—
加工性(流動性) MFR ¹⁾	29	14	15	12
耐衝撃性 ²⁾ (kgf/cm ²)	3.0	2.5	3.1	4.7
引張試験				
降伏強さ (kgf/cm ²)	—	—	—	—
破壊強さ (kgf/cm ²)	629	640	656	1473
伸び率 (%)	6.0	2.0	8.5	230
曲げ試験				
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	28800	27900	28600	22500
曲げ強さ (kgf/cm ²)	982	863	943	766
燃焼性試験				
酸素指数 ³⁾	31.6	29.4	28.9	
UL-94V 燃焼性 ⁴⁾				
1/16 インチ	V0	V2	V2	
1/32 インチ	V0	V2	V2	

1) メルトフローレート (MFR) 条件: 235℃, 2.16kg

2) アイゾット衝撃値

3) 酸素指数 : スガ試験機製 ON-1 型

4) UL 94V 燃焼性試験: スガ試験機製 UL-94V 型

[0067] The bromination for flame retarders obtained by the same process as the example 1 of manufacture as shown in an example 5 and the example 8 of a comparison, and nine table 4 (weight average molecular weight is 1.12x10⁴ by police CHINREN conversion), The PBT(Mitsubishi Chemical nova DOURU 5010) 100 weight section is received in the bromination polystyrene of marketing of molecular weight 200,000, and the tetrabromobisphenol A phenoxy resin of marketing of molecular weight of 20,000. Respectively The 15.8 weight sections, the antimony-trioxide 5.3 weight section, the glass fiber (GURASURON chopped strand 03MA made from Asahi glass fiber 419) 52.6 weight section, emulsion-polymerization Teflon (Asahi-ICI Fluoropolymers FLUONCD4) 1.8 weight section combination -- carrying out -- a biaxial extruder (ratio-of-length-to-diameter:25) -- using -- 240-250 degrees C -- kneading -- a pellet -- it each produced. Injection molding was performed using these pellets with the melting temperature of 265-275 degrees C, and the die temperature of 80 degrees C. From these samples, workability (fluidity), shock resistance, the tension test, the bending test, and the inflammable test piece were produced, and it measured and evaluated, respectively. The result was shown in Table 4.

[0068] Workability (fluidity) surpassed the bromination polystyrene for flame retarders of this invention as compared with other commercial agents, and the fire-resistant engine performance was surpassed at commercial tetrabromobisphenol A phenoxy resin.

[0069] Moreover, it is glass fiber (GURASURON chopped strand 03MA made from the Asahi glass fiber 419) to the PBT(Mitsubishi Chemical nova DOURU 5010) 100 weight section. The various evaluation results of the strengthening article which carried out 70.6 weight sections combination were also shown in Table 4.

[0070]

[Table 4]

<配合組成(重量部)>	実施例5	比較例9	比較例10	参考
PBT	100	100	100	100
ガラスファイバー	52.6	52.6	52.6	42.9
製造例1の臭素化ポリスチレン	15.8	—	—	—
市販の臭素化ポリスチレン	—	15.8	—	—
市販のテトラプロモビスフェノールA フェノキシ樹脂	—	—	15.8	—
三酸化アンチモン	5.3	5.3	5.3	—
乳化重合デフロン	1.8	1.8	1.8	—
加工性(流動性) MFR ¹⁾	7.03	3.46	3.56	3.94
耐衝撃性 ²⁾ (kgf・cm/cm ²)	5.7	5.8	5.7	10.3
引張試験				
降伏強さ (kgf/cm ²)	—	—	—	—
破壊強さ (kgf/cm ²)	1184	1144	1214	1364
伸び率 (%)	2.5	2.3	2.5	3.2
曲げ試験				
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	94980	93050	93920	87080
曲げ強さ (kgf/cm ²)	1903	1843	1920	2100
燃焼性試験				
酸素指数 ³⁾	27.2	27.2	26.8	
UL-94V燃焼性 ⁴⁾				
1/16インチ	V0	V0	V2	
1/32インチ	V0	V0	V2	

1) マルトフローレート(MFR) 条件: 235℃, 2.16kg

2) アイゾット衝撃値

3) 酸素指数 : スガ試験機製 ON-1型

4) UL94V燃焼性試験: スガ試験機製 UL-94V型

[0071]

[Effect of the Invention] The flame-retardant-resin constituent which consists of bromination polystyrene for flame retarders of this invention and it raises workability sharply, without reducing machine physical properties, and is useful as a flame retarder of synthetic resin, and usable as a combination mold flame retarder for fire-resistant resin used abundantly at various electric products etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227625

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/20 12/08	MGV		C 0 8 F 8/20 12/08	MGV
C 0 8 K 3/22 3/26 3/40	KAE KAF KAH		C 0 8 K 3/22 3/26 3/40	KAE KAF KAH

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-339327

(22) 出願日 平成8年(1996)12月19日

(31) 優先権主張番号 特願平7-333137

(32) 優先日 平7(1995)12月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 菅川 巧

山口県新南陽市政所4丁目6番6の306

(72) 発明者 岡 秀雄

山口県下松市東陽町7番4号

(54) 【発明の名称】 難燃剤用臭素化ポリステレン及びそれよりなる難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 機械物性を低下させることなく加工性を大幅に向上させる難燃剤用臭素化ポリステレン及びそれからなる難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 重量平均分子量がポリステレン換算で5,000～15,000である難燃剤用臭素化ポリステレンを製造し、使用する。

(2)

特開平9-227625

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量平均分子量がポリスチレン換算で5、000～15、000であることを特徴とする難燃剤用臭素化ポリスチレン。

【請求項2】請求項1に記載の難燃剤用臭素化ポリスチレンと合成樹脂よりなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項3】合成樹脂100重量部に対し、請求項1に記載の難燃剤用臭素化ポリスチレンを5～50重量部よりなることを特徴とする請求項2に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】合成樹脂100重量部に対し、請求項1に記載の難燃剤用臭素化ポリスチレンを5～200重量部、グラスファイバーを5～200重量部、三酸化アンチモン又はアンチモン酸ソーダを1～140重量部、乳化重合テフロンを0.1～10重量部よりなることを特徴とする請求項2に記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれよりなる組成物に関するものであり、本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれよりなる組成物は、機械物性を低下させることなく加工性を大幅に向上させ、合成樹脂の難燃化に有用な化合物であると共に各種電気製品等に多用される難燃樹脂用配合型難燃剤としても使用可能である。

【0002】

【従来の技術】従来の合成樹脂の難燃化としては、種々の樹脂に対して、様々な臭素系難燃剤、リン酸エステル系難燃剤、無機系難燃剤等が用いられ、用途により使い分けがなされている。代表的な難燃剤としては、デカブプロモジフェニルオキシサイド、テトラプロビスフェノール-A（以下TBAと略す）、TBA-エポキシオリゴマー、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等があげられる。また、臭素化ポリスチレン及びその製造は、例えば、特開昭56-127876号公報に記載されているが、配合する樹脂の種類により機械物性、加工性等が低下するという問題がある。

【0003】このように、様々な難燃剤の提案がなされ、様々な用途で使い分けがなされているものの、近年の難燃規制の強化、配合した難燃樹脂の性能のさらなる向上要求が高く、従来品の欠点を補完する剤の創製が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の難燃剤では得られなかった、機械物性を維持し、加工性を大幅に向上させた難燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれからなる組成物を提供するものである。

2

な背景をもとに鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、重量平均分子量がポリスチレン換算で5、000～15、000の難燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれよりなる難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0006】以下、本発明について詳細に説明する。

【0007】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンは、ポリスチレン換算重量平均分子量が5、000～15、000であれば特に限定するものではないが、さらに、例えば、臭素含量が40～70重量％、軟化点が150～250℃、熱天秤測定による5%重量減量が300℃以上の耐熱性を示す白色～淡黄色粉末であることが好ましい。

【0008】得られる難燃剤用臭素化ポリスチレンの重量平均分子量がポリスチレン換算で、5、000未満の場合は組成物の耐熱変形温度が大幅に低下し、要求される物性が満足しない場合がある。一方、15、000を超える場合は組成物の成形加工性に劣り、耐衝撃性が低下する。

【0009】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの製造は、特に限定するものではなく、例えば、触媒存在下、反応に不活性な溶媒に原料のポリスチレンを溶解させこれに臭素化試剤を滴下する方法により通常実施する。

【0010】本発明に用いるポリスチレンは、重量平均分子量5、000～15、000であれば良く、通常、スチレンモノマーの連鎖移動剤存在下での重合反応により得られるものであれば、あらゆるものが適用出来、連鎖移動剤の種類は四塩化炭素等のハロゲン系、ブチルメルカプタン等のチオール系、 α -メチルスチレンダイマー等があるが、特に規定されるものではない。ポリスチレンの重合方法としては、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等が挙げられ、反応形態としては、例えば、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等により得られる全てのポリスチレンが本発明の原料として適用可能である。

【0011】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの製造に適用可能な触媒としては、例えば、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化第二鉄、臭化第二鉄、四塩化チタン、三塩化チタン、五塩化アンチモン、三塩化アンチモン、三臭化アンチモン、塩化スズ、トリフルオロボランエテラート等があげられ、目的とする核臭素化数によってこれら触媒を選択する。また、これら触媒は単独または2種以上を混合して使用しても何等支障はない。

【0012】触媒の添加量としては、反応に具するポリスチレンを構成するスチレン単位ユニットに対して、あらゆる量で添加可能であり、反応性、経済性等を考慮す

(3)

特開平9-227625

3

～30モル／モル%の範囲である。

【0013】本発明に適用可能な臭素化試剤とは、特に限定するものではなく、例えば、臭素、塩化臭素等であり、目的とする核臭素化数、使用する触媒及び得られる難燃剤用臭素化ポリスチレンの目標品質により使いわけるかまたは混合して使用する。

【0014】ここでいう臭素化試剤とは、一般的な有機化合物の水素原子又はその他置換基を、臭素原子に置換する試剤及びオレフィン等の不飽和結合に臭素原子を付加する試剤の総称を示す。また、核臭素化数とは、ポリスチレンを形成するスチレン単位ユニットの芳香環上に結合した臭素原子の個数を示す。

【0015】臭素化試剤の添加量としては、目的とする臭素化ポリスチレンの単位ユニットの核臭素化数により変更する。通常、目的とする核臭素化数に対して等モル量～5倍モル量を使用するが、好ましくは、当モル量～1.5倍モル量の範囲であり、使用する触媒の種類、反応条件により臭素化試剤の使用量を定める。

【0016】反応に使用する溶剤としては、臭素化試剤及び触媒に不活性なものであれば、あらゆるものが適用可能であり、例えば、ジクロロメタン、ジブロモメタン、クロロホルム、プロモホルム、四塩化炭素等があげられる。

【0017】溶剤の使用量としては、反応に具するポリスチレン100重量部に対してあらゆる量で適用可能であるが、反応液粘度、経済性から、好ましくは120重量部～8000重量部の範囲である。

【0018】反応温度としては、臭素化試剤、触媒及び目的とする核臭素化度により異なるが、通常、臭素を使用する場合は例えば、0℃～60℃、塩化臭素または臭素及び塩化臭素併用系で例えば、-30℃～20℃で実施する。

【0019】臭素化試剤の滴下時間は本反応が発熱反応でかつ塩化水素ガスの発生を伴うため、反応温度の制御が可能でかつ発生する塩化水素ガスが系外で捕捉可能な条件下であれば特に限定されない。臭素化試剤添加後、直ちに後処理を行っても良いし、所定の温度で1～8時間熱成を行っても良い。

【0020】反応終了後、余剰の臭素化試剤を例えば、ヒドラジン、亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤等を添加することにより除去し、次いで例えば、水洗、メタノール等の貧溶媒に添加晶析させ、さらに濾過、乾燥等することにより目的物の臭素化ポリスチレンを白色～淡黄色粉末として得る。

【0021】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンよりなる組成物は、難燃剤用臭素化ポリスチレンに、合成樹脂、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、難燃助剤等を添加すれば良く、さらに、必要に応じて紫外線吸収

4

【0022】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンに配合することができる合成樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-ビニルアセテート共重合体、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、発泡ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（以下ABSと略す）、ポリプロピレン、石油樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂等が挙げられる。本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの特徴をより引き出す合成樹脂としては、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、発泡ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体、ポリプロピレン、石油樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、さらに、熱可塑性樹脂を2種類以上混合したポリカーボネート-ABS、ポリフェニレンエーテル-ポリスチレン等に代表されるポリマーアロイ等が挙げられる。

【0023】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの合成樹脂への配合量としては、配合する樹脂の種類、目的とする難燃性能により異なるが、通常、樹脂100重量部に対し、5重量部～50重量部添加する。

【0024】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンを合成樹脂に配合するにあたり、三酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等の難燃助剤等を添加しても良く、通常、難燃剤用臭素化ポリスチレン100重量部に対し10重量部～80重量部用いる。また、必要に応じて、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン誘導体の光安定剤、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤等を、それぞれ0.05重量%～5重量%添加しても良い。その他、必要に応じて帯電防止剤、タルク、グラスファイバー等の無機充填剤を添加しても良い。

【0025】さらに、難燃性及びノンドリップ性（燃焼時に液滴を発生しない性質）を有する難燃性樹脂組成物を得るためには、合成樹脂の種類により異なるが、通常、合成樹脂100重量部に対して、難燃剤用臭素化ポリスチレンを5～200重量部、グラスファイバーを5～200重量部、ドリップ抑制剤として乳化重合テフロンを0.1～10重量部、難燃助剤として三酸化アンチモン又はアンチモン酸ソーダ1～140重量部配合すれば良い。グラスファイバー、乳化重合テフロンの種類

(4)

特開平9-227625

5

スチレンを使用すれば加工性が向上される。

【0026】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの合成樹脂への配合方法としては、熱硬化性樹脂に配合する場合は、予め樹脂原料に分散させた後硬化させればよく、熱可塑性樹脂に配合する場合は、例えば、コニカルブレンダー、タンブラーミキサー等を用い必要な配合試剤を混合し、二軸押出機等を用いペレット化しても良いし、バンバリーミキサー、加圧ニーダー等で熔融混合後、二軸押出機等を用いペレット化しても良い。これら得られた難燃剤用臭素化ポリスチレン組成物の加工方法は、特に限定するものではなく、例えば、押出成形、射出成形等を行い目的とする成形品を得ることができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0028】製造例1 核臭素化数が3の難燃剤用臭素化ポリスチレンの製造例

攪拌機及び冷却ジャケット付き滴下ロートを備えた5 *

元素分析結果:	C	H	Br	Cl
測定値(重量%)	31.4	1.8	67.5	0.6

軟化点 (°C): 200~203

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC):

重量平均分子量(Mw) = 1.12×10^4 .

数平均分子量(Mn) = 6.18×10^3 .

重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn) = 1.81

熱天秤(昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$):

5%減量(337°C)、10%減量(353°C)

50%減量(390°C)、90%減量(502°C)

製造例2 核臭素化数が3の難燃剤用臭素化ポリスチレンの製造例

攪拌機及び冷却ジャケット付き滴下ロートを備えた5

1の3つ口丸底フラスコに重量平均分子量がポリスチレン換算で 2.94×10^4 のポリスチレン100g、三塩化アンチモン21.9g及びジクロロメタン1200gを仕込み、氷浴上で0°Cに冷却した。

元素分析結果:	C	H	Br	Cl
測定値(重量%)	30.0	1.8	67.6	0.8

軟化点 (°C): 220~225

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC):

重量平均分子量(Mw) = 3.02×10^4 .

数平均分子量(Mn) = 1.45×10^4 .

重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn) = 2.08

熱天秤(昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$):

5%減量(339°C)、10%減量(350°C)

50%減量(387°C)、90%減量(505°C)

5

*1の3つ口丸底フラスコに重量平均分子量がポリスチレン換算で 1.05×10^4 のポリスチレン100g、三塩化アンチモン21.9g及びジクロロメタン1000gを仕込み、氷浴上で0°Cに冷却した。

【0029】次いで、5°Cで臭素246g、塩素109g及びジクロロメタン900gより調製した塩化臭素355gを含有するジクロロメタン溶液を冷却ジャケットに仕込み0°C冷却した後、これを6時間かけて滴下、さらに同温度で3時間熟成を行った。

【0030】得られた反応液に5%ヒドラジン水溶液を150g添加し、塩化臭素を除去の後、500mlの水で3回洗浄、分液し、次いで、攪拌したイソプロパノール51に添加することにより晶析させ、濾過、1mmHgの減圧下120°C×4時間乾燥することにより目的とする難燃剤用臭素化ポリスチレン255gを得た。

【0031】得られた難燃剤用臭素化ポリスチレンの元素分析、軟化点、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)及び熱天秤測定の結果は以下に示す。

【0032】

*【0033】次いで、5°Cで臭素246g、塩素115g及びジクロロメタン900gより調製した塩化臭素375gを含有するジクロロメタン溶液を冷却ジャケットに仕込み0°C冷却した後、これを6時間かけて滴下、さらに同温度で3時間熟成を行った。

【0034】得られた反応液に5%ヒドラジン水溶液を158g添加し、塩化臭素を除去の後、500mlの水で3回洗浄、分液し、次いで、攪拌したイソプロパノール51に添加することにより晶析させ、濾過、1mmHgの減圧下120°C×4時間乾燥することにより目的とする難燃剤用臭素化ポリスチレン257gを得た。

【0035】得られた難燃剤用臭素化ポリスチレンの元素分析、軟化点、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)及び熱天秤測定の結果は以下に示す。

【0036】

40 張試験及び曲げ試験等を行った。

【0037】<燃焼性試験の評価方法>射出成形より得られた試料から試験片を作成し、酸素指数はJIS-K-7201に準拠し、UL燃焼試験はUV94V垂直燃焼性試験方法に準拠し、それぞれ測定した。

【0038】<加工性(流動性)の評価方法>得られたペレットを用い、JIS-K-6760に準拠し、メルトフローレート(275°C×325g)を測定した。

【0039】<耐衝撃性>射出成形により得られた試料

(5)

特開平9-227625

7

【0040】＜引張試験＞射出成形により得られた試料から、3号ダンベルで打抜き試験片とし、引張速度200mm/分で測定した。

【0041】＜曲げ試験＞射出成形により得られた試料から試験片を作成し、JIS-K-7203に準拠し測定した。

【0042】実施例1

表1に示す通り、製造例1で得られた難燃剤用臭素化ポリスチレンを、6,6-ナイロン（東レ製アミランCM3001）100重量部に対して30重量部、三酸化アンチモン10重量部配合し、2軸押出機（L/D:25）を用い270～280℃で混練し、ペレットを作っ*

8

*た。このペレットを用い、熔融温度280～285℃、金型温度80℃にて射出成形した。これらの試料から、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験用の試験片を作成し測定、評価した。その結果を表1に示した。

【0043】加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験とも満足できるものだった。

【0044】また、6,6-ナイロン（東レ製アミランCM3001）単独の各種評価結果も表1に示した。

【0045】

【表1】

＜配合組成（重量部）＞	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	備考
6,6-ナイロン	100	100	100	100	100	100	100
製造例1の臭素化ポリスチレン	30	15	—	—	—	—	—
製造例2の臭素化ポリスチレン	—	—	—	30	—	15	—
市販の臭素化ポリスチレン	—	—	30	—	15	—	—
三酸化アンチモン	10	5	10	10	5	5	—
加工性（流動性）MFR ¹⁾	13.9	10.1	8.75	9.42	9.51	9.57	8.90
耐衝撃性 ²⁾ (kJ/cm ²)	2.93	2.99	2.93	2.93	3.18	3.07	4.72
引張試験							
降伏強度 (kgf/cm ²)	—	886	739	—	773	831	846
破断強度 (kgf/cm ²)	842	660	780	786	759	782	654
伸び率 (%)	7.0	22.0	4.4	5.2	6.8	10.6	51.2
曲げ試験							
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	3400	3600	3300	3350	3300	3200	3300
曲げ強度 (kgf/cm ²)	1270	1250	1250	1120	1170	1200	1190
燃焼性試験							
酸素指数 ³⁾	37.3	—	38.2	37.3	25.0	25.0	18.5
UL-94V燃焼性 ⁴⁾							
1/16インチ	V0	—	V0	V0	V0	V0	HB
1/32インチ	V0	—	V0	V0	V2	V2	HB

1) メルトフローレート (MFR) 条件: 275℃, 0.325kg

2) アイゾット衝撃値

3) 酸素指数 : スガ試験機製 ON-1型

4) UL94V燃焼性試験: スガ試験機製 UL-94V型

【0046】実施例2

表1に示す通り、製造例1で得られた難燃剤用臭素化ポリスチレン（重量平均分子量がポリスチレン換算で1.12×10⁴）15重量部、三酸化アンチモン5重量部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験及び曲げ試験用の試験片を作成し測定、評価した。

【0047】その結果を、表1に示した。

【0048】加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験及び曲げ試験とも満足できるものだった。

【0049】比較例1

表1に示す通り、重量平均分子量がポリスチレン換算で20万の市販の臭素化ポリスチレンを、6,6-ナイロン（東レ製アミランCM3001）100重量部に対して30重量部、三酸化アンチモン10重量部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験用の試験片を作成し測定、評価した。その結果を、表1に示した。

【0050】耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性

30 【0051】比較例2

表1に示す通り、製造例2で得られた難燃剤用臭素化ポリスチレン（重量平均分子量がポリスチレン換算で3.02×10⁴）を、6,6-ナイロン（東レ製アミランCM3001）100重量部に対して30重量部、三酸化アンチモン10重量部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験用の試験片を作成し測定、評価した。

【0052】その結果を、表1に示した。

40 【0053】耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験はそこそこ満足するものの、加工性（流動性）が劣った。

【0054】比較例3

表1に示す通り、重量平均分子量がポリスチレン換算で20万の市販の臭素化ポリスチレン15重量部、三酸化アンチモン5重量部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験及び曲げ試験用の試験片を作成し測定、評価した。その結果を、

(6)

特開平9-227625

9

に満足するものの、加工性（流動性）は劣った。

【0056】比較例4

表1に示す通り、製造例2で得られた難燃剤用臭素化ポリスチレン（重量平均分子量がポリスチレン換算で 3.02×10^4 ）15重量部、三酸化アンチモン5重量部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験及び曲げ試験用の試験片を作成し測定、評価した。

【0057】その結果を、表1に示した。

【0058】耐衝撃性、引張試験及び曲げ試験は満足するものの、加工性（流動性）は劣った。

【0059】実施例3及び比較例5、6

表2に示す通り、製造例1と同じ製法で得られた難燃剤用臭素化（重量平均分子量がポリスチレン換算で 1.12×10^4 ）、分子量20万の市販の臭素化ポリスチレン及び分子量が5万の市販のジプロモスチレンポリマーを6、6-ナイロン（東レ製アミランCM3301）100重量部に対してそれぞれ32、3重量部、三酸化アンチモン16、1重量部、グラスファイバー（旭グラスファイバー製グラスロンチョップドストランド03M*20

10

*A419）64、5重量部、乳化重合テフロン（旭アイシーアイフロロポリマーズ製FLUONCD4）2、2重量部配合し、2軸押出機（L/D：25）を用いて270～280℃で混練し、ペレットそれぞれ作製した。これらのペレットを用い、熔融温度280～285℃、金型温度80℃にて射出成型を行った。これらの試料から、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験片を作製しそれぞれ測定、評価した。

その結果を、表2に示した。

【0060】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンは燃焼性能及び加工性（流動性）が他の市販剤に比較して優っていた。

【0061】また、6、6-ナイロン（東レ製アミランCM3001）100重量部に対してグラスファイバー（旭グラスファイバー製グラスロンチョップドストランド03MA419）42、9重量部配合した強化品の各種評価結果も表2に示した。

【0062】

【表2】

＜配合組成（重量部）＞	実施例3	比較例5	比較例6	参考
6、6-ナイロン	100	100	100	100
グラスファイバー	64.5	64.5	64.5	42.9
製造例1の臭素化ポリスチレン	32.3	—	—	—
市販の臭素化ポリスチレン	—	32.3	—	—
市販のジプロモスチレンポリマー	—	—	32.3	—
三酸化アンチモン	16.1	16.1	16.1	—
乳化重合テフロン	2.2	2.2	2.2	—
加工性（流動性）MFR ¹⁾	31	12	23	10
耐衝撃性 ²⁾ (kg/cm ²)	7.5	7.2	6.8	12.4
引張試験				
降伏強さ (kgf/cm ²)	—	—	—	—
破壊強さ (kgf/cm ²)	1750	1370	1270	1473
伸び率 (%)	6.0	4.0	4.5	7.2
曲げ試験				
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	98400	97200	98300	104300
曲げ強さ (kgf/cm ²)	2080	2080	1970	2100
燃焼性試験				
酸素指数 ³⁾	32.9	32.0	31.6	—
UL-94V燃焼性 ⁴⁾				
1/16インチ	V0	V1	V1	—
1/32インチ	V0	V1	V1	—

1) マルトフローレート (MFR) 条件：275℃、2.15kg

2) アイソット衝撃値

3) 酸素指数 : スガ試験機製 ON-1型

4) UL94V燃焼性試験：スガ試験機製 UL-94V型

【0063】実施例4及び比較例7、8

表3に示す通り、製造例1と同じ製法で得られた難燃剤用臭素化（重量平均分子量がポリスチレン換算で 1.12×10^4 ）、分子量20万の市販の臭素化ポリスチレン及び分子量が2万の市販のテトラプロモビスフェノール-Aフェノキシ樹脂をポリブチレンテレフタレート（以下PBTと略す、三菱化学製ノバドゥール5010）100重量部に対してそれぞれ20重量部、三酸化アンチモン4重量部配合し、2軸押出機（L/D：25）を用いて240～250℃で混練し、ペレットそれ

5～275℃、金型温度80℃にて射出成型を行った。これらの試料から、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験片を作製しそれぞれ測定、評価した。その結果を、表3に示した。

【0064】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンは燃焼性能及び加工性（流動性）が他の市販剤に比較して優った。

【0065】また、PBT（三菱化学製ノバドゥール5010）の各種評価結果も表3に示した。

【0066】

(7)

特開平9-227625

11

12

<配合組成(重量部)>	実施例4	比較例7	比較例8	参考
PBT	100	100	100	100
製造例1の臭素化ポリスチレン	20	-	-	-
市販の臭素化ポリスチレン	-	20	-	-
市販のテトラブロモビスフェノール-Aフェノキシ樹脂	-	-	20	-
三酸化アンチモン	4	4	4	-
加工性(流動性) MFR ¹⁾	29	14	15	12
耐衝撃性 ²⁾ (kg/cm/cm ²)	3.0	2.5	3.1	4.7
引張試験				
降伏強さ (kgf/cm ²)	-	-	-	-
破断強さ (kgf/cm ²)	629	640	656	1473
伸び率 (%)	6.0	2.0	8.5	23.0
曲げ試験				
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	28800	27900	28600	22500
曲げ強さ (kgf/cm ²)	982	863	943	766
燃焼性試験				
酸素指数 ³⁾	31.6	29.4	28.8	-
UL-94V燃焼性 ⁴⁾				
1/16インチ	V0	V2	V2	-
1/32インチ	V0	V2	V2	-

1) メルトフローレート(MFR) 条件: 235℃, 2.16kg

2) アイゾット衝撃値

3) 酸素指数 : スガ試験機製 ON-1型

4) UL-94V燃焼性試験: スガ試験機製 UL-94V型

【0067】実施例5及び比較例8、9

表4に示す通り、製造例1と同じ製法で得られた難燃剤

用臭素化(重量平均分子量がポリスチレン換算で1.

12×10⁴)、分子量20万の市販の臭素化ポリスチ

レン及び分子量が2万の市販のテトラブロモビスフェノ

ール-Aフェノキシ樹脂をPBT(三菱化学製ノバドゥ

ール5010)100重量部に対して、それぞれ15.

8重量部、三酸化アンチモン5.3重量部、グラスファ

イバー(旭グラスファイバー製グラスロンチョップドス

トランド03MA419)52.6重量部、乳化重合テフ

ロン(旭アイシーアイフロポリマーズ製FLUON

CD4)1.8重量部配合し、2軸押出機(L/D:2

5)を用いて240~250℃で混練し、ペレットそれ

ぞれ作製した。これらのペレットを用い、溶融温度26

5~275℃、金型温度80℃にて射出成型を行った。*

*これらの試料から、加工性(流動性)、耐衝撃性、引張

試験、曲げ試験及び燃焼性試験片を作製しそれぞれ測

定、評価した。その結果を、表4に示した。

【0068】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンは加

工性(流動性)が他の市販剤に比較して優り、難燃性能

は市販のテトラブロモビスフェノール-Aフェノキシ樹

脂に優った。

【0069】また、PBT(三菱化学製ノバドゥール5

010)100重量部に対して、グラスファイバー(旭

グラスファイバー製グラスロンチョップドストランド0

3MA419)70.6重量部配合した強化品の各種

評価結果も表4に示した。

【0070】

【表4】

<配合組成(重量部)>	実施例5	比較例9	比較例10	参考
PBT	100	100	100	100
グラスファイバー	52.6	52.6	52.6	42.9
製造例1の臭素化ポリスチレン	15.8	-	-	-
市販の臭素化ポリスチレン	-	15.8	-	-
市販のテトラブロモビスフェノール-Aフェノキシ樹脂	-	-	15.8	-
三酸化アンチモン	5.3	5.3	5.3	-
乳化重合テフロン	1.8	1.8	1.8	-
加工性(流動性) MFR ¹⁾	7.03	2.45	3.56	3.94
耐衝撃性 ²⁾ (kg/cm/cm ²)	5.7	5.8	5.7	10.3
引張試験				
降伏強さ (kgf/cm ²)	-	-	-	-
破断強さ (kgf/cm ²)	1184	1144	1214	1364
伸び率 (%)	2.5	2.3	2.5	3.2
曲げ試験				
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	94980	93050	93920	87080
曲げ強さ (kgf/cm ²)	1903	1843	1920	2100
燃焼性試験				
酸素指数 ³⁾	27.2	27.2	26.8	-
UL-94V燃焼性 ⁴⁾				
1/16インチ	V0	V0	V2	-
1/32インチ	V0	V0	V2	-

1) メルトフローレート(MFR) 条件: 235℃, 2.16kg

2) アイゾット衝撃値

(8)

特開平9-227625

13

14

【0071】

【発明の効果】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれよりなる難燃性樹脂組成物は、機械物性を低下させることなく加工性を大幅に向上させるものであり、合*

*成樹脂の難燃剤として有用であり、かつ、各種電気製品等に多用される難燃樹脂用配合型難燃剤として使用可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
C08L 101/00	LSZ		C08L 101/00	LSZ
/(C08L 101/00				
25:06				
27:12)				

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.